

HF-HiPIMS法を用いたDLC成膜における放電特性と薄膜特性

福江 紘幸*・岡野 忠之**・黒岩 雅英**・國次 真輔***
 太田 裕己****・米澤 健****,*・中谷 達行*****

*岡山理科大学大学院工学研究科博士課程システム科学専攻

**東京電子株式会社

***岡山県工業技術センター

****ケニックス株式会社

*****岡山理科大学フロンティア理工学研究所

2020年12月15日受理

1. 緒言

高齢化社会を迎えた現代において失った歯を補填する方法として入れ歯、ブリッジ、歯科インプラントがある。その中でも入れ歯は周りの歯で支えるため、ブリッジは周りの歯を削るため、残存歯を失いやすくなる。一方、歯科インプラントは、単体で骨に埋め込むことから残存歯の維持に貢献するため注目を集めている。しかしながら、歯科インプラントにはオッセオインテグレーションの喪失やインプラント部の素材に起因する金属アレルギーなどの問題がある。そこで、冠動脈ステントへの適応実績があり¹⁾、生体適合性が高いダイヤモンド状炭素 (Diamond-Like Carbon : DLC) 膜が注目されている。本研究グループでは、歯科インプラント用の成膜法として大電力パルススパッタリング (High-Power Impulse Magnetron Sputtering : HiPIMS) 法を用いたDLC成膜技術の開発に取り組んでいる。

DLC膜とは、グラファイト構造の sp^2 結合とダイヤモンド構造の sp^3 結合、水素のHを併せ持つアモルファス炭素膜の総称である。DLC膜の特徴として高硬度や低摩擦係数などが挙げられ、その特徴を生かして自動車産業や金型形成分野で実用化されている^{2)~4)}。水素含有DLC膜では、生体適合性の向上が報告されており⁵⁾、医療分野への応用も注目されている。

HiPIMS法とは、Duty比10%以下の短パルスに大電力を瞬間的にターゲットに投入することで、ピーク電力密度が 0.5 kW/cm^2 を超える高い電力密度の放電プラズマを用いて成膜する方法である。これによりHiPIMS法は、従来の直流マグネトロンスパッタリング (direct current Magnetron Sputtering : dcMS) 法と比較してプラズマ密度が数桁高くなることが報告されている^{6)~8)}。プラズマ密度の増加によりスパッタ粒子のイオン化が可能となり、HiPIMS法は従来のdcMS法と比較して高密度なDLC膜の実現が可能となる⁹⁾。

高機能成膜に有効なHiPIMS法であるが、従来のdcMS法と比較して成膜速度が低いという報告がある¹⁰⁾。またHiPIMS法には、大電力スパッタリングに起因するアーキングの発生、それに伴う表面平滑性の低下という問題もある。そこで本研究グループでは、これらの欠点の克服を目指すことを目的とし、新しいHiPIMS法として高周波 (High Frequency : HF) -HiPIMS法を開発した。本報告では、まずHF-HiPIMS法を用いたDLC成膜における放電特性を評価した。従来のHiPIMS法であるユニポーラHiPIMS法およびバイポーラHiPIMS法の放電特性との比較検討を行った。さらにHF-HiPIMS法を用いたDLC膜における成膜速度と、薄膜特性として、膜密度と屈折率についての評価を行ったので報告する。

2. 実験方法

図1に成膜装置の概略図を示す。ターゲットには、3インチのグラファイト固体原料を用い、基板とカソード間の距離は100 mm、到達真空度は $5.0 \times 10^{-4} \text{ Pa}$ 以下とした。スパッタガスとしてアルゴンガスを5 sccm導入し、放電時の動作圧力は0.5 Pa、基板にはシリコンウエハーをセットし、5 rpmで回転させ、2時間成膜した。

図2にパルス波形を示す。ユニポーラHiPIMS法は $T=50 \mu\text{s}$ 、バイポーラHiPIMS法は $T=50 \mu\text{s}$ 、 $T_7=10 \mu\text{s}$ 、 $T_8=50 \mu\text{s}$ 、 $V_p=50 \text{ V}$ 、HF-HiPIMS法は T_1 (予備放電パルス) = $20 \mu\text{s}$ 、 $T_2=5 \mu\text{s}$ 、 T_3 (主放電パルス) = $50 \mu\text{s}$ 、 T_4 (HFパルス) = $36 \mu\text{s}$ 、 $T_5=T_6=3 \mu\text{s}$ とした。ユニポーラHiPIMS法とバイポーラHiPIMS法では $T_3=T$ となる。各種HiPIMS法とも負印加電圧： V_n を -850 V 、バイアス電圧をOFF、波形全体の周波数を200 Hzとした。放電電流および放電電圧の測定は、電流プローブ (Tektronix製TCP300)、電圧プローブ (Tektronix製P5100A) およびデジタルオシロスコープ (Teledyne LeCroy製

wavesufer3024) を用いた。アーキングの測定ではデジタルオシロスコプのパス/フェイルテスト機能を用い、図3に示すように通常波形の2倍を超える波形をアーキングと定義し、1分間測定した。DLC膜の成膜速度は、表面形状測定器(小坂研究所製ET4000AK31)により膜と基板との段差の計測から、その5点平均値を膜厚とし、成膜時間で除して算出した。DLC膜の膜密度は、全自動多目的X線回折装置(リガク製SmartLab)によるX線反射率測定法で得られたX線反射率プロファイルの全反射臨界角と密度との関係をシミュレーションすることで算出した。DLC膜の屈折率は、分光エリブ

ソメトリー(Horiba製UVISEL-2)を用いた。測定条件は、入射角 65° 、波長領域 $190\sim 2100\text{ nm}$ 、 0.05° ステップで行い、 Ψ 、 Δ の波長変化を計測し、Tauc-Lorentz分散式としてフィッティングを行った。

3. 実験結果および考察

3-1 HF-HiPIMS法の放電特性

図4にユニポーラHiPIMS法(UP)、バイポーラHiPIMS法(BP)、HF-HiPIMS法(HF)の放電電圧-放電電流波形を示す。いずれの成膜法とも、ピーク放電電流は 120 A (3.03 A/cm^2)、ピーク電力密度は 1.8 kW/cm^2 となり、インパクトの強い大電流および大電力が観測された。いずれもピーク電力密度が 0.5 kW/cm^2 を超えたことから、これらの放電は、HiPIMS放電であることが確認できる⁶⁾。1周期あたりの平均電力はユニポーラHiPIMS法とバイポーラHiPIMS法は 280 W 、HF-HiPIMS法は 380 W と同印加電圧条件下でも平均電力の向上が確認された。これは予備放電により主放電の立ち上が

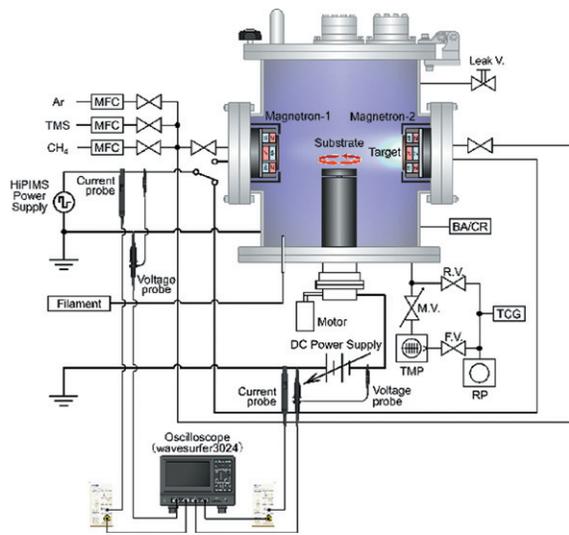


図1 成膜装置概略図

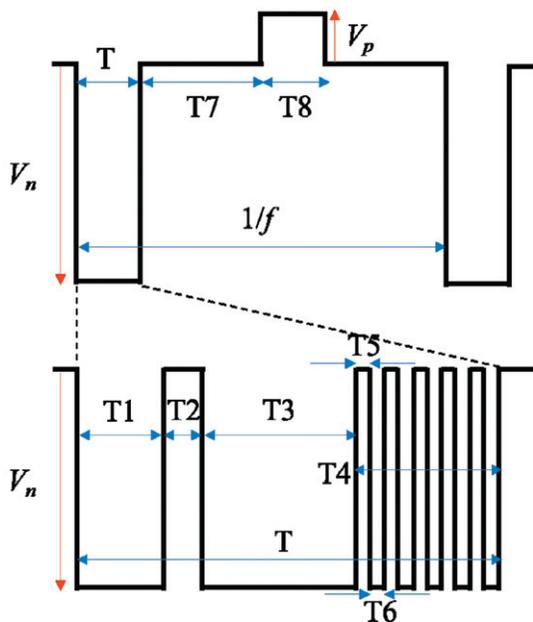


図2 パルス波形

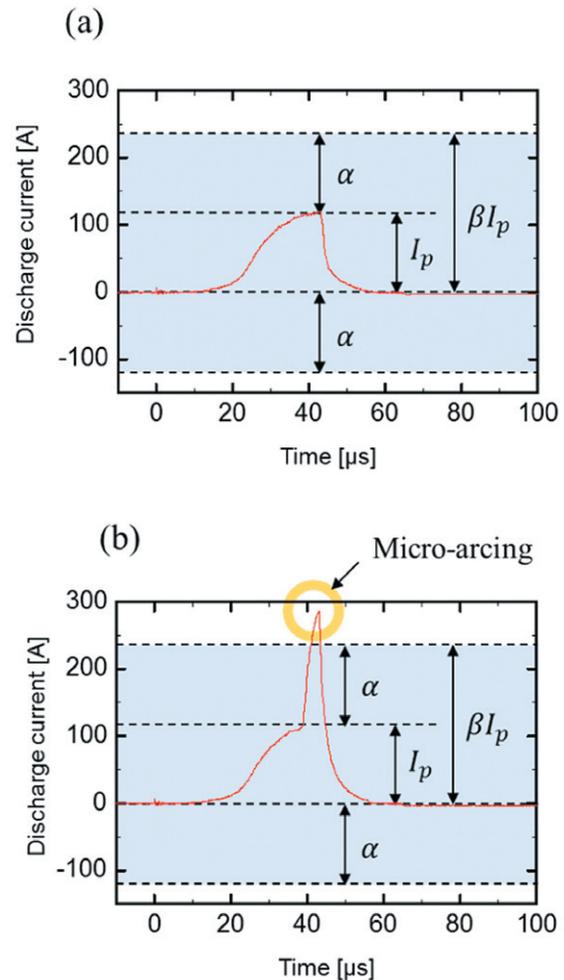


図3 パス/フェイルテスト
(a) 通常波形 (b) アーキング波形

りが早くなったことおよび予備放電とHFパルスの印加により放電区間が延長されたことが考えられる。

図3(b)に示したアーキング波形からアーキング率を測定した。アーキング率は、ユニポーラHiPIMS法では2.4%、バイポーラHiPIMS法では4.4%、HF-HiPIMS法では1.5%であった。HF-HiPIMS法のアーキング率が最も低く、従来法であるユニポーラHiPIMS法と比較して39%低減した。アーキングの発生過程は以下の3段階が考えられる¹¹⁾。1段階目として、絶縁性薄膜がスパッタされたターゲットの非エロージョン部に形成される。2段階目として、プラズマから入射するイオンによって帯電し、この部分が正の電荷が蓄積される。3段階目に絶縁性薄膜の絶縁破壊電圧を超えたときにアーキングが発生すると考えられる。本研究で開発したHF-HiPIMS法では、HFパルスによる激しい電圧の変動が、ターゲット表面に帯電される電荷を減少させたことにより、アーキング率が低減できたと考えられる。これにより微小なドロップレットの形成が抑制されるため、表面平滑性の優れたDLC膜の成膜が可能となる。

3-2 HF-HiPIMS法の薄膜特性

各種HiPIMS法を用いたDLC成膜の成膜速度は、ユニポーラHiPIMS法では38.5 nm/h、バイポーラHiPIMS法では40.5 nm/h、HF-HiPIMS法では45.9 nm/hとなり、HF-HiPIMS法は、ユニポーラHiPIMS法と比較して、19%の成膜速度の向上が確認された。一般に成膜速度

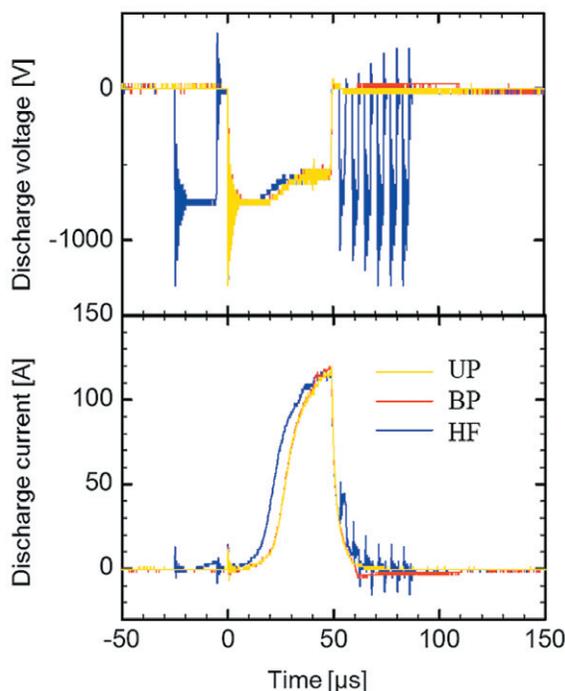


図4 各種HiPIMS法の放電電圧-放電電流波形

は電力に比例することから¹²⁾、平均電力の高いHF-HiPIMS法を用いることで成膜速度が向上したことが示唆される。

図5に、X線反射率測定法により得られた各種HiPIMS法のX線反射率プロファイルを示す。X線反射率プロファイルの全反射臨界角から得られた膜密度は、ユニポーラHiPIMS法では1.70 g/cm³、バイポーラHiPIMS法では1.62 g/cm³、HF-HiPIMS法では1.99 g/cm³であった。HF-HiPIMS法を用いて成膜したDLC膜は、ユニポーラHiPIMS法を用いて成膜したDLC膜と比較して、17%の膜密度の向上が確認された。

屈折率の測定にはDLC膜の膜質評価や分類などにおいて注目されている分光エリプソメトリーを用いた。各種HiPIMS法の波長550 nmにおける屈折率は、ユニポーラHiPIMS法では2.08、バイポーラHiPIMS法では2.08、HF-HiPIMS法では2.31であった。HF-HiPIMS法を用いて成膜したDLC膜は、ユニポーラHiPIMS法を用いて成膜したDLC膜と比較して11%の屈折率の向上が確認された。また、DLC膜の屈折率と硬度には相関があることから¹³⁾、HF-HiPIMS法を用いることでDLC膜の高硬度化が期待される。

HF-HiPIMS法を用いたことによるDLC膜の膜密度と屈折率の増加は、HF-HiPIMS法のT1区間の印加によりT3区間の平均電流がユニポーラHiPIMS法と比較して24.2%増加しており、膜内部へ到達する炭素イオンが増加したためと推察される。また、平均電力の増加によって成膜速度も向上している。以上より、HF-HiPIMS法はDLC膜の高速成膜と高密度化の両方を達成することができる有用な成膜法であることがわかった。

4. 結言

本研究ではHF-HiPIMS法を用いたDLC成膜における放電特性と薄膜特性について報告した。その結果、以下の2つの結果を得た。

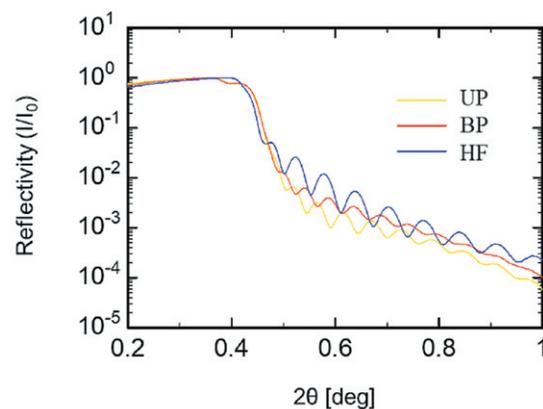


図5 各種HiPIMS法のX線反射率プロファイル

- (1) HF-HiPIMS法の放電特性において、従来のユニポーラHiPIMS法と比較して平均電力の増加とアーキング率の低減を確認した。
- (2) HF-HiPIMS法の薄膜特性において、従来のユニポーラHiPIMS法と比較して高速成膜と高密度化の両方を達成することができた。

参考文献

- 1) T. Nakatani, K. Okamoto, I. Omura, S. Yamashita, "Application of diamond-like-carbon coating to a coronary artery drug-eluting stent," *Journal of Photopolymer Science and Technology*, Vol. 20, No. 2, pp. 221-228 (2007)
- 2) 馬淵豊 : DLC膜の自動車部品への適用, トライボロジスト, Vol. 58, No. 8, pp. 557-565 (2013)
- 3) 太刀川英男 : 自動車産業のトライボロジーに関する技術課題とDLCコーティング, 表面技術, Vol. 59, No. 7, pp. 437-437 (2008)
- 4) 村木正芳, 藤邨克之, 片岡征二, 竹内貞雄, 寺山暢之 : アルミニウムに対するDLC膜のトライボロジー特性とドライしごき加工用DLCコーテッド金型の寿命, 日本機械学会論文集C編, Vol. 76, No. 764, pp. 960-967 (2010)
- 5) Y. Mine, T. Nakatani, K. Okamoto, S. Hara, K. Takagi, H. Nikawa, "Impact of biomimetic diamond-like carbon coated titanium on osteoblast and osteoclast differentiation in vitro," *Journal of Photopolymer Science and Technology*, Vol. 27, No. 3, pp. 373-378 (2014)
- 6) J. T. Gudmundsson, N. Brenning, D. Lundin, U. Helmersson, "High power impulse magnetron sputtering discharge," *Journal of Vacuum Science & Technology A: Vacuum, Surfaces, and Films*, Vol. 30, No. 3, 030801 (2012)
- 7) P. Sigurjonsson, J. T. Gudmundsson, "Plasma parameters in a planar dc magnetron sputtering discharge of argon and krypton," *Journal of Physics: Conference Series*, Vol. 100, No. 6, 062018 (2008)
- 8) J. T. Gudmundsson, P. Sigurjonsson, P. Larsson, D. Lundin, U. Helmersson, "On the electron energy in the high power impulse magnetron sputtering discharge," *Journal of Applied Physics*, Vol. 105, No. 12, 123302 (2009)
- 9) K. Sarakinos, A. Braun, C. Zilkens, S. Mraz, J. M. Schneider, H. Zoubos, P. Patsalas, "Exploring the potential of high power impulse magnetron sputtering for growth of diamond-like carbon films," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 206, No. 10, pp.2706-2710 (2012)
- 10) M. Samuelsson, D. Lundin, J. Jensen, M. A. Raadu, J. T. Gudmundsson, U. Helmersson, "On the film density using high power impulse magnetron sputtering," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 205, No. 2, pp. 591-596 (2010)
- 11) 尾山卓司 : スパッタ法による低反射ガラスの作製, セラミックス, Vol. 40, No. 2, pp. 92-96 (2005)
- 12) J. H. Boo, M. J. Jung, H. K. Park, K. H. Nam, J. G. Han "High-rate deposition of copper thin films using newly designed high-power magnetron sputtering source," *Surface and Coatings Technology*, Vol. 188, pp. 721-727, (2004)
- 13) M. Hiratsuka, H. Nakamori, Y. Kogo, M. Sakurai, N. Ohtake, H. Saitoh, "Correlation between optical properties and hardness of diamond-like carbon films," *Journal of Solid Mechanics and Materials Engineering*, Vol. 7, No. 2, pp. 187-198, (2013)

Discharge characteristics and thin film characteristics in DLC films formation using the HF-HiPIMS method

Hiroyuki Fukue^{*}, Tadayuki Okano^{**}, Masahide Kuroiwa^{**},
Shinsuke Kunitsugu^{***}, Hiroki Oota^{****},
Ken Yonezawa^{****, *} and Tatsuyuki Nakatani^{*****}

**Graduate School of Engineering - Systems Science Doctoral Program, Okayama University of Science,
1-1, Ridai-cho, Kita-ku, Okayama, 700-0005, Japan*

***Tokyo Electronics Co., Ltd.,*

2-22-7, Honcho, Kokubunji-shi, Tokyo, 185-0012, Japan

****Industrial Technology Center of Okayama Prefecture,
5301, Haga, Kita-ku, Okayama, 701-1296, Japan*

*****Kenix Corporation,*

2-15-501, Hojyoguchi, Himeji, Hyogo, 670-0935, Japan

******Institute of Frontier Science and Technology, Okayama University of Science,
1-1, Ridai-cho, Kita-ku, Okayama, 700-0005, Japan*

High power impulse magnetron sputtering (HiPIMS) method is a thin film formation method in which high power is applied to a short pulse. This HiPIMS method can form high-quality thin films as compared with the conventional direct current magnetron sputtering (dcMS) method. We are studying diamond-like carbon (DLC) film formation using HiPIMS method. Although it is an effective HiPIMS method for high-quality thin films formation, it has been reported that the deposition rate is lower than that of the conventional dcMS method. The HiPIMS method also has the problem of the occurrence of arc discharge due to high-power sputtering and accompanied with decrease in surface smoothness. Therefore, we develop a high frequency (HF) -HiPIMS method as a new HiPIMS method with the aim of overcoming these drawbacks. In this report, we first evaluate the discharge characteristics of the HF-HiPIMS method. The deposition rate, film density, and refractive index were measured for the purpose of evaluating the thin film characteristics of the HF-HiPIMS method. As a result, the HF-HiPIMS method achieved both high-speed deposition and high density films compared to the conventional unipolar HiPIMS method.

Keywords: HiPIMS; HF-HiPIMS; DLC; sputtering.